

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037802 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 301/12**(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011736

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(22) Internationales Anmeldeatum:
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 49 378.2 23. Oktober 2002 (23.10.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BASSLER, Peter
[DE/DE]; Maria-Mandel-Str. 18, 68519 Vierheim
(DE). GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosenborn
33, 67169 Kallstadt (DE). TELES, Joaquim, Hen-
rique [PT/DE]; Reicherstr. 29a, 67166 Otterstadt (DE).
RUDOLF, Peter [DE/DE]; Rautenthalermühle 12, 68526
Ladenburg (DE).

A1

(54) Title: RETURNING AN OLEFIN WHICH IS NOT REACTED DURING THE OXIDATION OF OLEFINS

WO 2004/037802

(54) Bezeichnung: RÜCKFÜHRUNG DES BEI DER OXIDATION VON OLEFINEN NICHT UMGESETZTEN OLEFINS

(57) Abstract: The invention relates to a method for continuously returning an olefin which has not been reacted with hydroperoxide in order to form oxiranes during the epoxidation of olefins. Said olefin is contained in the flow of waste gas which is produced during epoxidation. Said method is characterised by the following steps: (i) compressing and cooling the flow of waste gas, (ii) separating the olefin from the flow of waste gas obtained in step (i) by distillation,(iii) epoxidating the olefin separated in (ii) with hydroperoxide.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Epoxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst:(i) Verdichten und Abkühlen des Abgasstromes,(ii) Abtrennung des Olefins aus dem in Stufe (i) erhaltenen Abgasstrom durch Destillation,(iii) Epoxidation des in Stufe (ii) abgetrennten Olefins mit Hydroperoxid.

RÜCKFÜHRUNG DES BEI DER OXIDATION VON OLEFINEN NICHT UMGESETZTEN OLEFINS

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins. Dabei wird 10 der bei der Epoxidation entstehende Abgasstrom unter Kühlung verdichtet und in einer Druckdestillation in einen Olefin-haltigen Sumpfstrom und einen Abgasstrom, der weitgehend frei von Kohlenwasserstoffen ist, aufgetrennt. Das Olefin wird in den Epoxidationsprozess zurückgeführt. Besonders vorteilhaft lässt sich das Verfahren zur Rückführung 15 des bei der Herstellung von Propenoxid eingesetzten Propens anwenden. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung, mit der das Verfahren durchgeführt werden kann.

Bekanntlich nimmt bei der Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen mit steigendem Olefinumsatz die Selektivität der Oxiranbildung zugunsten unerwünschter Nebenreaktionen deutlich ab. Um trotzdem eine hohe Selektivität von über 95 % erreichen zu 20 können, werden deshalb insbesondere im technischen Maßstab diese Reaktionen vorzugsweise nur bis zu einem Olefinumsatz von ca. 85 bis 95 % betrieben.

Bekannt ist auch, das nicht umgesetzte Olefin aus dem Reaktionsprozess zu isolieren und dann wieder in den Oxidationsprozess (Epoxidation) zurückzuführen.

25

So wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein Gasgemisch, bestehend aus dem Olefin und Sauerstoff, der aus der Zersetzungreaktion des bei der Epoxidation als Hydroperoxid verwendeten Wasserstoffperoxids stammt, abgetrennt, und das Olefin in einem flüssigen Absorptionsmittel aus dem Gasgemisch absorbiert wird. Dabei muss zum Sauerstoff ein 30 Inertgas in ausreichender Menge zugesetzt werden, um die Bildung entflammbarer Gaszusammensetzungen zu verhindern. In einer bevorzugten Ausführung wird dieses Verfahren zur Wiedergewinnung von Propen aus der Umsetzung von Propen mit Wasserstoffperoxid zu Propenoxid verwendet. Als Inertgas wird vorzugsweise Methan und als flüssiges Absorptionsmittel ein Gemisch, das Isopropanol und Wasser umfasst, eingesetzt (EP-B 0 719 768).

35

Bei diesem Verfahren wirkt sich die geringe Löslichkeit des Olefins im wasserhaltigen Isopropanol ungünstig aus. Deshalb müssen relativ große Mengen an Lösungsmittel eingesetzt werden, um das Olefin trotzdem durch Absorption aus dem Abgasstrom gewinnen zu können. Ferner ist es unwirtschaftlich, der zur Absorption verwendeten Kolonne zusätzlich zum Abgasstrom ein weiteres Gas, insbesondere Methan, zuzuführen.

Es war daher die Aufgabe gestellt, ein verbessertes Verfahren zur Rückgewinnung des bei der Epoxidation von Olefinen zu Oxiranen verwendeten Olefins bereitzustellen, mit dem eine effektivere Rückgewinnung des Olefins aus dem Abgasstrom als nach dem Verfahren des Standes der Technik möglich ist.

Diese Aufgabe konnte erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, dass man den bei der Epoxidation eines Olefins mit Hydroperoxid zum Oxiran entstehenden Abgasstrom unter Kühlung verdichtet, das darin enthaltene Olefin durch Destillation aus dem Abgasstrom isoliert und in den Epoxidationsprozess zurückführt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Epoxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst

- (i) Verdichten und Abkühlen des Abgasstromes,
- (ii) Abtrennung des Olefins aus dem in Stufe (i) erhaltenen Abgasstrom durch Destillation,
- 25 (iii) Epoxidation des in Stufe (ii) abgetrennten Olefins mit Hydroperoxid.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es nicht notwendig, in der Stufe der Abtrennung des Olefins zusätzlich ein Inertgas in die Abtrennvorrichtung einzuspeisen, um explosionsfähige Gemische zu vermeiden. Die Isolierung des Olefins über eine Absorptionsanlage entfällt. Hingegen erlaubt es das erfindungsgemäße Verfahren, mit relativ geringem Aufwand bei nur einmaliger Destillation das Olefin bereits in hoher Ausbeute aus dem Abgasstrom abzutrennen. Da das Verfahren kontinuierlich betrieben werden kann, ist es für die technische Anwendung außerordentlich vorteilhaft einsetzbar.

35 Nach dem Stand der Technik kann die Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Solche Methoden, wie auch ein technisches Verfahren, werden beispielsweise in der WO 00/07965 beschrieben.

Zur Abtrennung der bei der Oxidation entstehenden Oxirane können beispielsweise Destillationskolonnen verwendet werden. Hierbei werden Abgasströme am Kopf der Kolonnen erhalten. Diese Abgasströme enthalten als Komponenten stets nicht umgesetztes Olefin und eine geringe Menge Sauerstoff, der aus der Zersetzungreaktion des eingesetzten Hydroperoxides stammt. Zur besseren Regelung der Destillation werden üblicherweise Inertgase, vorzugsweise Stickstoff, verwendet. Da diese gleichfalls über den Kopf der Kolonnen entnommen werden, enthalten die Abgasströme somit auch diese Gase. Damit ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht mehr notwendig, ein zusätzliches Gas zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische in die Absorptionsanlage einzuspeisen.

10 Im Allgemeinen ist es ausreichend, in Stufe (i) den Abgasstrom auf eine Temperatur von vorzugsweise 0 bis 70 °C, mehr bevorzugt 15 bis 55 °C, insbesondere 30 bis 40 °C abzukühlen.

15 Diese Temperaturbereiche können beispielsweise bereits mit Wasser als Kühlmittel eingestellt werden.

Zur Verdichtung können die üblichen Apparaturen wie beispielsweise Hubkolben-, Membran-, Schrauben- oder Rotationsverdichter eingesetzt werden.

20 Vorzugsweise erfolgt die Verdichtung nicht in einer Stufe, sondern mehrstufig mit Abkühlung zwischen den einzelnen Verdichtungsstufen. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil einer gut zu kontrollierenden Verdichtungsendtemperatur auf den zulässigen Wertebereich.

25 In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens wird die Verdichtung des Abgasstromes in zwei Stufen durchgeführt.

Nach dem Verdichten steht der Abgasstrom dann vorzugsweise unter einem Druck von 2 bis 30 bar, mehr bevorzugt 10 bis 25 bar, insbesondere 12 bis 20 bar.

30 Demzufolge ist eine Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dann auch dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (i) der Abgasstrom auf eine Temperatur von 0 bis 70 °C abgekühlt und auf einen Druck von 2 bis 30 bar verdichtet wird.

35 Der durch Abkühlung und Verdichtung vorbehandelte Abgasstrom wird nun einer Destillationskolonne zugeführt, wobei die üblichen Kolonnen verwendet werden können. Solche Kolonnen sind beispielsweise Rektifizierkolonnen mit vorzugsweise zwischen 3 und 20, bevorzugt 5 und 10 theoretischen Trennstufen. Sie können beispielsweise als Packungsko-

lonne mit Füllkörpern oder geordneten Packungen, als Bodenkolonnen oder als Rotationskolonnen ausgeführt werden.

Der verdichtete Abgasstrom wird kontinuierlich in die Kolonne eingespeist. Die Einspeise-
5 stelle kann dabei im mittleren Säulenbereich der Kolonne liegen. In Abhängigkeit von den physikalischen Eigenschaften des zu trennenden Stoffgemisches werden nun Druck und Temperatur so gewählt, etwa in den Bereichen wie vorstehend beschrieben, dass es zum teilweisen Verdampfen des zu trennenden Stoffgemisches kommt. Dabei können das Olefin
10 als hochsiedende Komponente des Abgasstroms am Boden der Kolonne und die niedrigsiedenden Komponenten, wie beispielsweise die im Abgasstrom enthaltenen Inertgase oder weitere flüchtige, bei der Reaktion entstandene Nebenprodukte, über den Kopf der Kolonne abdestilliert werden.

Durch den Anteil an inerten Gasen im Abgasstrom verläuft die Stofftrennung außerhalb des
15 Bereiches, in welchem sich explosionsfähige Gemische mit Sauerstoff bilden können. Deshalb erübrigts sich in der Destillationsstufe (ii) eine zusätzliche Einspeisung weiterer Gase, um die Bildung explosionsfähiger Gemische zu verhindern.

Der Gasanteil des Abgasstromes, der mit den Leichtsiedern erhalten wird, kann beispiels-
20 weise einer Verbrennung zugeführt werden.

Das im Sumpf der Kolonne erhaltene Olefin fällt vorzugsweise in einer Reinheit von min-
destens 90 % an. Es kann im Allgemeinen ohne weitere Reinigungsschritte dem Epoxidati-
onsprozess mit dem Hydroperoxid zugeführt werden.

25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es besonders vorteilhaft, dass das Olefin in dem Maße, wie es aus dem Abgasstrom der Epoxidation abgetrennt wird, wieder in den Epoxidationsprozess zurückgeführt werden kann. Somit ist ein kontinuierlich zu betreibendes Ver-
fahren möglich, das außerordentlich wirtschaftlich ist.

30 Besonders vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren für die Abtrennung von Propen aus einem Abgasstrom, der aus der Oxidation von Propen zu Propenoxid stammt, durchge-
führt werden.

35 Wie bereits vorstehend ausgeführt, umfasst der Abgasstrom dann neben dem Propen auch Inertgase, insbesondere Stickstoff, und eine geringe Menge Sauerstoff.

Für die Epoxidation von Propen zu Propenoxid ist es nicht notwendig, das Propen in hochreiner Form einzusetzen, sondern es kann in der Qualitätsstufe "chemical grade" verwendet werden. Solches Propen enthält Propan, wobei Propen und Propan etwa im Volumenverhältnis 97 : 3 bis 95 : 5 vorliegen.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst daher der Abgasstrom als Olefin Propen aus der Epoxidation von Propen zu Propenoxid und Propan.

10 In dieser Ausführungform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Abgasstrom bevorzugt auf eine Temperatur von 30 °C bis 40 °C abgekühlt und auf einen Druck von 12 bis 20 bar verdichtet. Ganz besonders bevorzugt sind eine Temperatur von ca. 35 °C und ein Druck von ca. 16 bar.

15 Besagter verdichteter Abgasstrom wird nun zur Abtrennung in Stufe (ii) in eine Destillationskolonne eingespeist, was vorzugsweise nahezu auf der obersten Trennstufe erfolgt. Demzufolge wird die Kolonne fast als reine Abtriebskolonne betrieben. Dies hat zur Folge, dass innerhalb der Kolonne das verdampfende Gasgemisch nur relativ gering mit den hochsiedenden Komponenten angereichert wird.

20

Deshalb kommt es zu einer raschen und guten Abtrennung der kohlenwasserstoffhaltigen Fraktion, enthaltend Propen und Propan, als Sumpfprodukt, während die im Abgasstrom enthaltenen Inertgase oder weitere flüchtige, bei der Epoxidation entstandene Nebenprodukte, über den Kopf der Kolonne als Leichtsiederfraktion abdestillieren. Es lassen sich mindestens 93% der Kohlenwasserstoffe aus dem Abgasstrom abtrennen. Die Leichtsiederfraktion weist somit nur noch geringe Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen auf, die vorzugsweise unter 7 Gew.-% liegen, wobei die Gesamtsumme der in der Leichtsiederfraktion enthaltenen Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

30 Der über den Kolonnenboden anfallende Strom der Komponenten Propen und Propan kann anschließend in einem C₃-Splitter, wie er beispielsweise beschrieben ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A22, Seite 214, in die Komponenten Propen und Propan getrennt werden. Die Trennung kann dabei in einer Kolonne bei einem Druck von ca. 15 bis 25 bar erfolgen. Man kann zur Trennung aber auch den C₃-Splitter in Form thermisch gekoppelter Kolonnen ausführen. Diese können dann beispielsweise bei einem Druck von ca. 15 bzw. 25 bar betrieben werden. Das Propen wird dabei über Kopf, das Propan mit dem Sumpf erhalten.

Das Propen kann nun wieder dem Epoxidationsprozess mit dem Hydroperoxid zugeführt werden. Propan kann als Energiequelle zur Dampferzeugung verwendet werden.

Als Beispiele für Olefine, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Abgasströmen abge-

5 trennt werden können, die bei der Epoxidation besagter Olefine mit Hydroperoxid zu den entsprechenden Oxiranen entstehen, seien folgende Verbindungen genannt:

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene,

Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis

10 Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol,

Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen,

Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten,

Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien,

Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A,

15 Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten,

Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole,

Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol,

ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure,

Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich

20 vorkommende Fette und Öle.

Bevorzugt werden in das erfindungsgemäße Verfahren solche Olefine eingesetzt, die unter Normalbedingungen gasförmig vorliegen oder einen Siedepunkt unterhalb 150 °C aufweisen.

Vorzugsweise sind dies Olefine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt werden

25 Ethen, Propen und Buten eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Propen eingesetzt.

Als Hydroperoxid können für die Epoxidation sämtliche aus dem Stand der Technik bekannten

Hydroperoxide, die für die Umsetzung des Olefins geeignet sind, eingesetzt werden. Beispiele

für solche Hydroperoxide sind etwa tert.-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid.

30 Als Hydroperoxid kann auch Wasserstoffperoxid eingesetzt werden, beispielsweise als wässrige Lösung.

Die Abgasströme können dabei auch aus Oxidationsprozessen stammen, bei denen die Umsetzung

35 des Olefins mit dem Hydroperoxid katalysiert wird, beispielsweise durch heterogene Katalysatoren.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Propen aus einem Abgasstrom abgetrennt, der bei der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid zu Propenoxid erhalten wird, wobei die Reaktion heterogen katalysiert wird.

5 Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie wenigstens einen Reaktor zur Herstellung von Propenoxid, wenigstens eine Apparatur zur Verdichtung des Abgasstroms, wenigstens eine Destillationskolonne zur Abtrennung besagten Propens und Propan aus dem Abgasstrom und einen C₃-Splitter zur Trennung von Propen und Propan umfasst.

10

Das in der Figur dargestellte Fließbild verdeutlicht, wie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen aus der Epoxidierung (Oxidation) von Propen zu Propenoxid zurückgewonnen werden kann, wobei die Verdichtung in zwei Stufen mit dazwischen liegender Abkühlung erfolgt.

15

20

25

30

35

Bezugszeichenliste für die Figur

A	Abgas aus Epoxidierung
5	V Verdichter
W	Wärmetauscher
I	Inertgase (N_2), O_2
B	Destillationskolonne
C	C3-Splitter
10	P Propan und eventuell weitere Hochsieder
C3"	Propen "chemical grade"

15

20

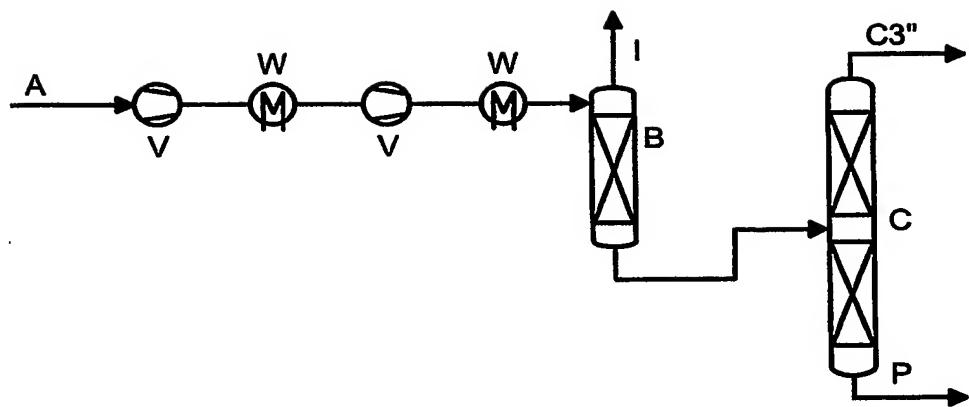
25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung eines bei der Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Epoxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst
 - (i) Verdichten und Abkühlen des Abgasstromes,
 - (ii) Abtrennung des Olefins aus dem in Stufe (i) erhaltenen Abgasstrom durch Destillation,
 - (iii) Epoxidation des in Stufe (ii) abgetrennten Olefins mit Hydroperoxid.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (i) der Abgasstrom auf einen Druck von 2 bis 30 bar verdichtet und auf eine Temperatur von 0 bis 70 °C abgekühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdichtung in Stufe (i) in mindestens zwei Stufen erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom Propen und Propan umfasst.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (i) der Abgasstrom auf eine Temperatur von 30 bis 40 °C abgekühlt und auf einen Druck von 12 bis 20 bar verdichtet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Destillation in Stufe (ii) im Sumpf der Kolonne enthaltene Gemisch aus Propen und Propan in einem C₃-Splitter in Propen und Propan getrennt wird.
7. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung wenigstens einen Reaktor zur Herstellung von Propenoxid, wenigstens eine Apparatur zur Verdichtung des Abgasstroms, wenigstens eine Destillationskolonne zur Abtrennung von Propen und Propan aus dem Abgasstrom und einen C₃-Splitter zur Trennung von Propen und Propan umfasst.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/03/11736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 719 768 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 3 July 1996 (1996-07-03) cited in the application the whole document ---	1-7
A	EP 0 467 538 A (THE BOC GROUP, INC.) 22 January 1992 (1992-01-22) the whole document ---	1-7
A	WO 02 14298 A (ENICHEM S.P.A.) 21 February 2002 (2002-02-21) the whole document ---	1-7
A	EP 0 646 558 A (THE BOC GROUP, INC.) 5 April 1995 (1995-04-05) the whole document ---	1-7
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2004

Date of mailing of the International search report

20/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/11736

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	DE 101 55 470 A (BASF AG) 22 May 2003 (2003-05-22) the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/11736

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 719768	A 03-07-1996	US DE DE EP	5468885 A 69508051 D1 69508051 T2 0719768 A1	21-11-1995 08-04-1999 15-07-1999 03-07-1996
EP 467538	A 22-01-1992	US AU AU CA CN DE DE EP ES ID IE JP KR NZ TR ZA	5177225 A 647493 B2 8018891 A 2044092 A1 1058590 A ,B 69108126 D1 69108126 T2 0467538 A1 2069210 T3 982 B 912376 A1 5345776 A 9508783 B1 238670 A 26167 A 9104428 A	05-01-1993 24-03-1994 09-01-1992 10-01-1992 12-02-1992 20-04-1995 20-07-1995 22-01-1992 01-05-1995 04-10-1996 15-01-1992 27-12-1993 08-08-1995 26-08-1992 15-02-1995 27-05-1992
WO 0214298	A 21-02-2002	IT AU CA WO EP	MI20001882 A1 9376301 A 2416554 A1 0214298 A1 1313722 A1	11-02-2002 25-02-2002 21-02-2002 21-02-2002 28-05-2003
EP 646558	A 05-04-1995	US AU AU CA CN CZ CZ CZ CZ EP FI HU JP NO NZ PL ZA	5466837 A 674778 B2 7424994 A 2130686 A1 1109042 A ,B 9701330 A3 9701331 A3 9701332 A3 9402408 A3 0646558 A1 944508 A 68157 A2 7179376 A 943369 A 264364 A 305242 A1 9406491 A	14-11-1995 09-01-1997 13-04-1995 31-03-1995 27-09-1995 16-09-1998 15-07-1998 12-08-1998 14-08-1996 05-04-1995 31-03-1995 21-03-1995 18-07-1995 31-03-1995 28-10-1996 03-04-1995 27-06-1995
DE 10155470	A 22-05-2003	DE	10155470 A1	22-05-2003

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/11736

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 719 768 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY) 3. Juli 1996 (1996-07-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-7
A	EP 0 467 538 A (THE BOC GROUP, INC.) 22. Januar 1992 (1992-01-22) das ganze Dokument ---	1-7
A	WO 02 14298 A (ENICHEM S.P.A.) 21. Februar 2002 (2002-02-21) das ganze Dokument ---	1-7
A	EP 0 646 558 A (THE BOC GROUP, INC.) 5. April 1995 (1995-04-05) das ganze Dokument ---	1-7
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

13. Januar 2004

20/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat...les Aktenzeichen

PCT/DE03/11736

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	DE 101 55 470 A (BASF AG) 22. Mai 2003 (2003-05-22) das ganze Dokument -----	1-7

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/11736

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 719768	A 03-07-1996	US DE DE EP	5468885 A 69508051 D1 69508051 T2 0719768 A1	21-11-1995 08-04-1999 15-07-1999 03-07-1996
EP 467538	A 22-01-1992	US AU AU CA CN DE DE EP ES ID IE JP KR NZ TR ZA	5177225 A 647493 B2 8018891 A 2044092 A1 1058590 A ,B 69108126 D1 69108126 T2 0467538 A1 2069210 T3 982 B 912376 A1 5345776 A 9508783 B1 238670 A 26167 A 9104428 A	05-01-1993 24-03-1994 09-01-1992 10-01-1992 12-02-1992 20-04-1995 20-07-1995 22-01-1992 01-05-1995 04-10-1996 15-01-1992 27-12-1993 08-08-1995 26-08-1992 15-02-1995 27-05-1992
WO 0214298	A 21-02-2002	IT AU CA WO EP	MI20001882 A1 9376301 A 2416554 A1 0214298 A1 1313722 A1	11-02-2002 25-02-2002 21-02-2002 21-02-2002 28-05-2003
EP 646558	A 05-04-1995	US AU AU CA CN CZ CZ CZ CZ EP FI HU JP NO NZ PL ZA	5466837 A 674778 B2 7424994 A 2130686 A1 1109042 A ,B 9701330 A3 9701331 A3 9701332 A3 9402408 A3 0646558 A1 944508 A 68157 A2 7179376 A 943369 A 264364 A 305242 A1 9406491 A	14-11-1995 09-01-1997 13-04-1995 31-03-1995 27-09-1995 16-09-1998 15-07-1998 12-08-1998 14-08-1996 05-04-1995 31-03-1995 21-03-1995 18-07-1995 31-03-1995 28-10-1996 03-04-1995 27-06-1995
DE 10155470	A 22-05-2003	DE	10155470 A1	22-05-2003